

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-147521

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> ⑭ 識別記号 ⑮ 庁内整理番号 ⑯ 公開 昭和63年(1988)6月20日

B 01 D 53/36		H-8516-4D	
B 01 J 23/40		Z-7918-4G	
23/70		Z-7918-4G	
23/80		Z-7918-4G	
23/84	3 1 1	Z-7918-4G	
C 02 F 1/04		C-6556-4D	審査請求 未請求 発明の数 2 (全14頁)

⑰ 発明の名称 写真処理廃液の処理方法及びその装置

⑱ 特 願 昭61-293798

⑲ 出 願 昭61(1986)12月10日

⑳ 発 明 者	高 林 直 樹	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉑ 発 明 者	小 屋 重 治	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉒ 発 明 者	小 林 一 博	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉓ 発 明 者	五 嶋 伸 隆	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉔ 発 明 者	樽 松 雅 行	東京都日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
㉕ 出 願 人	コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	
㉖ 代 理 人	弁理士 坂口 信昭	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

写真処理廃液の処理方法及びその装置。

## 2. 発明の要旨

(1) 写真処理廃液を加熱・蒸発・凝縮する蒸発処理方法において、蒸発ガスを下記 (1)~ (4) の金属又はその化合物を担持した触媒に接触させることを特徴とする写真処理廃液の処理方法。

(1) Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Os, Ir, Pt からなる触媒成分から選ばれる少なくとも1種

(2) Os

(3) Zn

(4) Ni

(2) 金属が Pt, Pd, Rh 又は Ir から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の写真処理廃液の処理方法。

(3) 蒸発ガスと金属又はその化合物の接触温度が 20~ 400℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の写真処理廃液の処理方

法。

(4) 蒸発ガスを冷却させた後に金属又はその化合物に接触させることを特徴とする特許請求の範囲第1項~第3項のいずれかに記載の写真処理廃液の処理方法。

(5) 写真処理廃液がチオ硫酸イオンを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の写真処理廃液の処理方法。

(6) 蒸発開始時の温度が 9~14℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項~第5項のいずれかに記載の写真処理廃液の処理方法。

(7) 写真処理廃液の供給手段と、該廃液を受け入れる蒸発槽と、該蒸発槽内の蒸発を加熱する加熱手段とを有し、該蒸発槽を加熱・蒸発・凝縮する写真処理廃液の処理装置において、蒸発ガスの排出経路上に下記 (1)~ (4) の金属又はその化合物を担持した触媒を設けたことを特徴とする写真処理廃液の処理装置。

(1) Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Os, Ir, Pt からなる触媒成分から選ばれる少なくとも1種

## 特開昭63-147521(2)

1 種

- (2) Cu  
(3) Zn  
(4) Sn

3. 発明の課題を説明  
【産業上の利用分野】

本発明は、写真用記録媒体による写真感光材料の現像処理に伴ない発生する腐蝕（本明細書において写真感光処理をいし腐蝕と略す）の加熱・還元処理における腐蝕を効果的に抑制するために適した方法及びその装置に関する。

## 【発明の背景】

近年、補充量の低減や水洗に伴わる安定化処理を用い、実質的に水洗を行わない、いわゆる無水洗自動現像機による写真処理の普及によって腐蝕量は大幅に減少して来た。

しかしかかる無補充や無水洗方式の写真処理によっても、比較的少量の腐蝕でも、例えばスレイン感光材料の処理で1日に10A程度、印刷版用感光材料の処理で1日に30A程度、カラー感光材

料の処理で1日に50A程度の腐蝕が発生し、その処理が問題となる。

本発明者は、少圧で高温度（例えば800 10,000 ~ 30,000ppa, 25. 20,000 ~ 40,000ppa 程度）の写真感光処理を効果的に処理するには現像液が提供されていることを見出し、種々の提案を行ってきた（特開昭 60-280001号 ~ 280010号、特開昭 61-132000 号、特開昭 61-145000号、特開昭 61-160100 号等参照）。

しかしこの加熱・還元法においては、腐蝕ガスあるいは腐蝕等から、窒素酸ガス、酸化水素ガス、イオウガス、アンモニアガス等に基づく腐蝕が発生するという問題があり、この問題を解決しない限り、完成されたプロセスとはならなかった。

従来かかる腐蝕対策として、特開昭 60-70001号には、排気管部に置かれた処理部を設ける方法が提案されている。

しかしこの方法は抽出された腐蝕ガスを吸着処理するという一般的な処理方法であり、本発明の如

き小規模な腐蝕処理設備に付加するガス処理設備としては不適切なものであった。

腐蝕腐蝕ガスは一般に（成分によっても異なるが）腐蝕の問題を解決すれば装置等の設備で処理可能であると考えられるが、写真腐蝕を腐蝕して得られる排ガス中の腐蝕ガス濃度は極めて高く、この高濃度の腐蝕ガスを効果的に処理しようとする、装置がすぐに飽和してしまい、ランニングコストが高大になり、また吸着剤の交換作業を頻りに行う必要が生じ、極めて煩雑である欠点があった。更に交換作業を少なくしようとすると吸着剤の大きさを大きくする必要があり、設備コストの増大を招くという欠点があった。

他方腐蝕ガスを排気管に付したり、管壁にオゾン酸化処理を施す技術も知られているが、設備コストが高く、またメンテナンスが煩雑である等の欠点がある。

## 【発明の目的】

本発明は従来技術の欠点を解決し、コスト増を招くことなく、かつ煩雑な作業を要すること

なく、効率よく腐蝕を抑制できる方法及びその装置を提供することを目的とする。

## 【問題を解決するための手段】

本発明者等は上記目的を達成すべく創意検討を重ねた結果、本発明に至ったものである。

即ち本発明に係る写真感光処理の処理方法は、写真感光処理を加熱・還元・乾燥する処理方法において、腐蝕ガスを下記 (1) ~ (4) の金属又はその化合物を担持した触媒（以下、本発明の触媒という）に接触させることを特徴とする。

- (1) Fe, Co, Ni, Ba, H3, Pd, Os, Ir, Pt からなる腐蝕還元剤から選ばれる少なくとも1種

(2) Cu

(3) Zn

(4) Sn

本発明の好ましい実施形態としては、本発明の触媒が Pt, Pd, Sn 又は Ir から選ばれる少なくとも1種であることであり、また腐蝕ガスと金属又はその化合物の触媒濃度が 20 ~ 400ppm であること

## 特開昭63-147521(3)

であり、更に蒸気ガスを冷却させた後に金属又はその化合物に接触させることであり、更に又、等莫処理液がチオ硫酸イオン（例えばチオ硫酸アンモニウム）を含有することであり、更にチオ硫酸イオン（例えばチオ硫酸アンモニウム）に加えて銅イオンを含有することであり、蒸気開始時の蒸気圧が 3~14 であることである。

また本発明に係る等莫処理液の処理装置は、等莫処理液の供給手段と、該液を受け入れる蒸気槽と、該蒸気槽内の蒸気を加熱する加熱手段とを有し、該液を加熱・蒸発・蒸留する等莫処理液の処理装置において、蒸気ガスの排出経路上に本発明の触媒を設けたことを特徴とする。

## 【作用】

等莫処理液を蒸気処理しようとするとき、アンモニアの発生が多く、特に pH が高い状態でアンモニア臭がひどく、周知中にチオ硫酸イオン ( $S_2O_4^{2-}$ ) が存在するとその臭気は著しい。このアンモニア臭を除去するために種々試みられているが、触媒を試みた例はない。

を受けることなく、効果的にアンモニア臭を除去できることを見出し、本発明に至ったものである。

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を器具の断面図の一例について添付図面に基づき説明する。

図 1 図は器具の断面図の一例を示す概念図である。

図において、1 は等莫処理液の供給手段、1A は該供給手段 1 に用いられる蒸気供給管、2 は等莫処理液を加熱前に予熱するための予熱器、3 は蒸気槽、4 は加熱手段、たとえばヒーター、5 は蒸気槽 3 内の蒸気を加熱した時に発生する蒸気を蒸気槽 3 外に排出するための蒸気排出管、6 は該蒸気を冷却するためのガスターラー、7 はガスターラー用ファン、8 は蒸気ガスの排出経路上に設けられた本発明の触媒である、9 は蒸気槽 3 を冷却して得られる蒸気を貯留するための留液槽、10 は留液された蒸気を蒸気槽に戻すための留液ポンプ、A は等莫処理液に pH 調整剤を供給する手段であり、例えば pH 調整剤タンク 11、pH 調整剤ポンプ 12、pH 調整剤供給管 13、pH コントローラー 14 等からなる。B は等莫処理液に蒸気槽イオン及び重硫酸イオンを放出する化合物供給手段であり、例えば重硫酸タンク 15、重硫酸ポンプ 16、重硫酸供給管 17 等からなる。TG は温度コントローラーである。

一般に触媒は各種反応装置において用いられているが、器具装置においてはそれほど積極的には用いられていない。特に  $SO_2$  ガス、 $H_2S$  ガスのようなガスに対しては、あまり用いられない。これは  $SO_2$  や  $H_2S$  が、触媒活性を低下させる、即ち触媒毒として作用するからである。

しかるに本発明の処理対象である等莫処理液はチオ硫酸イオン（例えばチオ硫酸アンモニウム）や重硫酸イオン（例えば重硫酸アンモニウム）等を含有し、加熱過程で  $H_2S$ 、 $SO_2$  ガスの生成が予想される。このため従来、この種の等莫処理液の蒸気処理において触媒をガス処理に用いた例は見られない。

本発明者等は、従来試みられたことのない、等莫処理液の蒸気処理において触媒利用を試み、以外にも  $SO_2$  や  $H_2S$  による触媒毒が少なく、効果的に器具ガスを分解・留液できることを見出した。

本発明者等は上記の知見に基づき更に研究を重ねた結果、特有の触媒を用いた場合にのみ触媒効

果する手段であり、例えば pH 調整剤タンク 11、pH 調整剤ポンプ 12、pH 調整剤供給管 13、pH コントローラー 14 等からなる。B は等莫処理液に蒸気槽イオン及び重硫酸イオンを放出する化合物供給手段であり、例えば重硫酸タンク 15、重硫酸ポンプ 16、重硫酸供給管 17 等からなる。TG は温度コントローラーである。

以上の装置を用いて加熱・蒸気処理するプロセスの説明を説明すると、蒸気は蒸気供給管 1A を介して蒸気槽 3 に供給され、ヒーター 4 により加熱・蒸発される。蒸気開始時の蒸気圧は 3.0~11.0、好ましくは 4.0~13.0、より好ましくは 5.0~16.0 に維持される。なお必要に応じて蒸気槽には後述の重硫酸イオン及び/または重硫酸イオンを放出することのできる化合物が含有せしめられる。加熱過程は温度コントローラー 14 で適宜調整される。

蒸気ガスは予熱器 2 で蒸気と熱交換され、ガスターラー 6 に送られ、冷却された後、本発明の触媒 8 と接触し、アンモニアガスが分解される。冷

## 特開昭63-147521(4)

加により生じた密度は密着層に閉鎖され、膨張を阻止することなく、また SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 等の排水蒸気相を捕集するものであるため、必要に応じて何れ等への放流又は再利用が可能である。閉鎖の上端ガスは膨張を阻止することなく、また問題となる成分も含有しないため、留置の排出の支障とはならない。

一方密着層中の密度は加熱・蒸発時間の経過と共に密度が減少し減縮される。加熱用のヒーターはタイマーの作動によって停止し、加熱が終了する。残留蒸気は系外に排出される。

次に本発明の実施例である蒸気発生装置について詳述する。

本発明の触媒としては上記 (11)~(14)の金属又はその化合物が用いられ、中でも Pt, Pd, Ni, Fe を用いることが好ましい。

上記金属の化合物としては、各金属の硫化物、塩化物及び酸化金属、ヘキサクロロ白金、酸化ロジウム、硝酸ニッケルなどを挙げることができる。

ればよいが、蒸気ガスの冷却の密度を固めないが、好ましくは蒸気ガスが冷却された後、厚さ上記実施例におけるガスターミナルの後に設けられることが好ましく、更に流動量が小さくて済むという観点から流動後のドライガスの排出ラインに設けることが好ましい。なお、本発明の触媒は、活性炭等と異なって、蒸気ガスが流動する際の水蒸気を含む時点においても、触媒処理の触媒ができる触媒がある。

本発明においては、本発明の触媒以外に通常用いられる活性炭やゼオライト等の吸着剤を付加することもできる。

本発明においては、蒸気発生時の触媒の pH は、好ましくは 2.0~14.0、より好ましくは 4.0~10.0、特に 5.0~10.0 の範囲にあることが好ましい。

pH が 3.0未満の場合には、Fe<sup>2+</sup> や SO<sub>2</sub> の発生が著しく、触媒に悪影響を及ぼすので好ましくない。pH が 12以上が好ましく、pH が 12以上と pH の発生が著しく、触媒に対する負荷が高く

触媒担体としては、例えば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>などを主成分とするセラミックスが用いられる。

触媒の形状は特に限定されず、蒸気ガスが通過可能な形状であればよく、例えばハニカム状、粒状、円筒状、球状等のいずれであってもよい。形状が粒状等の場合には、充填塔の中に充填して用いることが好ましい。ハニカム状の場合にはハニカム担体上に触媒を塗布していてもよい。

本発明において使用する触媒量は、処理するガス量（蒸気量の比）と空間速度によって決定され、好ましくは触媒 1g 処理するにあたり 0.5 ml~1 ml（ガスの体積）であり、より好ましくは 1 ml~0.1 ml（ガスの体積）である。

本発明において触媒の接触温度は、20~400℃が好ましく、より好ましくは 50~350℃、特に好ましくは 120~250℃である。この温度範囲内であれば、H<sub>2</sub>O の分解が促進され好ましい。

本発明の触媒は蒸気ガスの排出経路上に設けら

る。

本発明に用いることができる pH 調整剤は、広範囲の pH 範囲であり、明確に分けられる訳ではないが、例えば (1) pH 調整剤に対して高濃度に酸性性を付与する化合物、(2) 蒸気発生時の pH の調整（主に蒸下）に對し外排により pH を調整する（主に上昇）する化合物が挙げられる。

上記 (1) の化合物としては、例えば

- (1) Cu, Al, Fe, Zn 等の金属化合物、金属水酸化物又は金属塩のような pH 低下によって (OH<sup>-</sup>) を遊離し、酸性性を有する化合物
- (2) 炭酸塩の固体（例えば CaCO<sub>3</sub>）のように pH の低下によって溶解し、アルカリ性を呈する化合物
- (3) 有機酸（例えばクエン酸等）及びその塩のような緩衝剤
- (4) 無機酸（例えば硫酸、リン酸等）及びその塩のような緩衝剤
- (5) EDTA 等のアミノカルボン酸系のキレート剤
- (6) 1-ヒドロキシエチルピリジン-1,1'-ジスホスホン酸等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を組合

## 特開昭63-147521(5)

で使用できる。

また上記(1)の化合物としては、例えば

- (1)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ 等のアルカリ金属、又はアルカリ土類金属の水酸化物
- (2) 炭酸塩
- (3) ケイ酸塩(例えばケイ酸ソーダ等)
- (4) リン酸塩
- (5) 珪酸塩
- (6)  $\text{Ca}$ 塩や $\text{Mg}$ 塩等のアルカリ土類金属塩
- (7) 有機酸及び無機酸等の各種酸(pH上昇時に使用)

等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組合せて使用できる。

本発明において上記pH調整剤の添加場所は、上記(1)の化合物の場合には、加熱前に予め添加されていざいので、蒸発槽3に供給される前の管路に含有せしめておいてもよいし、あるいは蒸発槽に供給後、加熱開始前に外部から添加されてもよい。なお上記(2)の化合物の場合には蒸発槽3に外部から供給されることは勿論で

蒸発槽3内のpHが加熱・蒸発時間の経過と共に低下した場合に、コントローラからの信号でポンプ12をONさせ、pH調整剤を供給するようにすることができ、なおポンプ12がストローク調整式である場合には、該ストロークを自動調整するようにすることもできる。

本発明においては蒸気を効果的に抑制するために重碳酸イオン及び重硫酸イオンを放出することのできる化合物の存在下で、蒸気の加熱・蒸発を行うことが好ましい。

写真処理液の中でも黄色保護液、漂白定着液は重碳酸イオンが含まれているが、漂白液のような場合には重碳酸イオンは含まれていない。また重硫酸イオンを含む調整液であっても、蒸発によって減少・消失する。特に組合液液の場合減少速度が早く、数日の貯留によって消失されるため、かかる場合にも、当該方法は効果的である。

上記の「重碳酸イオンの存在下に加熱・蒸発する」ということは、蒸発槽3に受け入れられた調整液に重碳酸イオンを含有する場合には、新たに添加

ある。

pH調整剤を外部から供給する場合には、第1図に示す如く、pH調整剤タンク11からpH調整剤ポンプ12により供給するようにしてもよいし、pH調整剤ポンプ12を用いずにタンク11を蒸発槽3の上方に設けヘッド圧で供給するようにしてもよい。

本発明においてpH調整剤が液体である場合には、例えば第1図に示すように添加できるが、固体である場合には、該固体を溶媒液又は蒸気液に添加してもよいし、あるいは予めタンクに溶解して第1図に示すように添加してもよい。

本発明においてpH調整剤を2種以上用いる場合、第1図に示すようにタンクから外部する場合、各添加化合物毎に複数のタンクを設けることが好ましいが、化合物の物性によっては、1つのタンクで共用できる場合もある。

本発明において第1図に示すようにpH調整剤を外部する場合、pHコントローラの信号によって添加量を制御することもできる。例えば蒸

してもしなくてもよいが新たに添加することが好ましい。蒸気中に重碳酸イオンを含有しない場合、蒸気中の重碳酸イオンが貯留によって消失した場合、あるいは加熱過程で消失した場合には、新たに添加して、重碳酸イオンを蒸気中に存在させながら、加熱・蒸発を行うことである。重碳酸イオン及び重硫酸イオンを放出できる化合物は、予め蒸発槽中の蒸気中に存在させてもよいし、加熱蒸発の過程で逐次的しくは断続的に加えてもよい。また貯留した蒸気中に存在せしめ、該蒸気を通じてもしくは断続的に蒸気中に添加してもよい。

蒸気中の重碳酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )の存在量は、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 6$ グラムイオン/ℓ、より好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2$ グラムイオン/ℓ、最も好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 0.5$ グラムイオン/ℓである。

上記の「重碳酸イオン( $\text{HCO}_3^-$ )を放出することのできる化合物」とは、蒸発槽で加水分解、もしくは加熱・分解等によってを放出する化合物である。

具体的には以下の化合物が挙げられる。

先ず  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  等の無機の亜硫酸塩が挙げられ、これらのうち1種又は2種以上を選択して使用できる。これは無機塩に添加されて主に加水溶解して  $\text{SO}_3^{2-}$  を放出する化合物である。

また下記一般式【I】又は【II】で示される重亜硫酸塩付加物が挙げられ、これらのうちから選ばれる少なくとも一つの化合物を使用できる。

一般式【I】



式中、 $\text{R}_1$  は水素原子または炭素数 1～8、好ましくは 1～4 のアルキル基を表し、 $\text{R}$  は炭素数 1～8、好ましくは 1～4 のアルキル基を表し、 $\text{R}$  はアルカリ金属またはアンモニウム基を表す。

一般式【I】で示されるカルボニル重亜硫酸塩付加物の好ましいものの一つは、 $\text{R}_1$  が水素原子で

定されるものではない。

一般式【I】の例示重亜硫酸塩付加物

- I-(1) アセトアルデヒド重亜硫酸ナトリウム
- I-(2) プロピオンアルデヒド重亜硫酸ナトリウム
- I-(3) ブチルアルデヒド重亜硫酸ナトリウム
- I-(4) アセトン重亜硫酸ナトリウム
- I-(5) ブタノン重亜硫酸ナトリウム
- I-(6) ペンタノン重亜硫酸ナトリウム

一般式【II】の例示重亜硫酸塩付加物

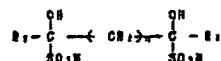
- II-(1) コヘクサールアルデヒドビス重亜硫酸ナトリウム
- II-(2) グルタルアルデヒドビス重亜硫酸ナトリウム
- II-(3) β-メチルグルタルアルデヒドビス重亜硫酸ナトリウム
- II-(4) マレイン酸ジアルデヒドビス重亜硫酸ナトリウム
- II-(5) 2,4-ペンタジエンビス重亜硫酸ナトリウム

上記の重亜硫酸塩付加物は、1種を単独で用い

特開昭63-147521 (B)

あり、 $\text{R}_2$  が炭素数 1～4 のアルキル基であるものであり、他の一つは  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_3$  がそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基であるものである。

一般式【II】



式中、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  はそれぞれ水素原子または炭素数 1～8、好ましくは 1～3 のアルキル基を表し、 $\text{R}$  はアルカリ金属またはアンモニウム基を表し、 $n$  は 0～8、好ましくは 1～4 の整数を表す。

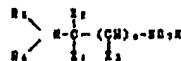
一般式【II】で示されるカルボニルビス重亜硫酸塩付加物の好ましいものの一つは、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  がそれぞれ水素原子であり、 $n$  が 1～4 であるものであり、他の一つは  $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  がそれぞれ炭素数 1～2 のアルキル基であり、 $n$  が 1～4 の整数であるものである。

以下、上記一般式【I】又は【II】に示される重亜硫酸塩付加物の具体例を示すが、これらに既

でも、2種以上を用いて用いてもよい。

上記以外の化合物として、加熱によって分解して  $\text{SO}_3^{2-}$  を放出する化合物としては、上記以外に下記一般式【A】で示される化合物が挙げられる。

一般式【A】



上式中  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 の炭素原子を有するアルキル基、又は炭素数 1～8 の炭素原子を有するカルボニル基を表す。また  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  は互いに連続して環を形成してもよい。

$\text{R}_1$  又は  $\text{R}_2$  において、炭素数 1～8 のアルキル基は、好ましくは炭素数 1～4 の炭素原子を有するアルキル基であり、炭素数 1～4 の炭素原子を有するアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、炭素数 1～8 の炭素原子を有するアルキル基としては、例えばヒドロキシ炭素を有するアルキル基（例えば 2-ヒドロキシエチル基）、アルコキシ炭素を有するアルキル基（例えば 2-メトキシエチル基）などが挙げられる。

特開昭63-147521(7)

アルキル基が挙げられる。ここでアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。また置換基を有してもよいアルキル基又はカルバモイル基は、好ましくは脂肪族基又は芳香族基を置換基として有してもよいアルキル基又はカルバモイル基であり、例えばアセチル基等の脂肪族アルキル基のほか、置換基として例えばアミノ基を有するアミノアセチル基（別名グリシル基）等の脂肪族アルキル基が挙げられ、また脂肪族のカルバモイル基のほか、置換基を有するものとして例えばN-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-テトラメチレンカルバモイル基等の脂肪族カルバモイル基が挙げられる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が連結して形成される環としては例えばモルホリン環、ピペラジン環、ピロリジン環等が挙げられる。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>として好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基で、特に好ましいのは水素原子である。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

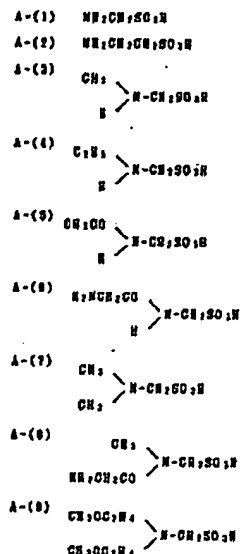
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>において、置換基を有してもよいアルキル基は、好ましくは炭素数1〜8の置換又は無置換のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、tert-ブチル基などの脂肪族アルキル基のほか、置換基として例えばヒドロキシ基、カルボキシ基等を有するヒドロキシメチル基、β-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、2-ヒドロキシ-4-カルボキシブチル基等の置換アルキル基が挙げられる。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>として好ましいのは、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシ置換されたメチル基であり、特に好ましいのは水素原子である。

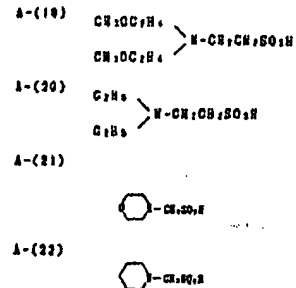
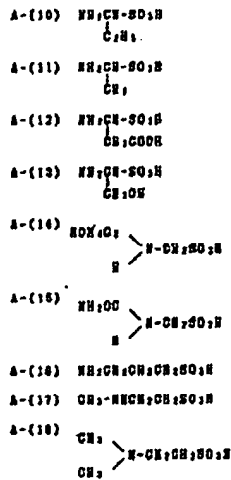
R<sub>4</sub>は水素原子、アルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム等）を表す。R<sub>5</sub>はR<sub>1</sub>〜R<sub>3</sub>の置換、好ましくはR<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>、特に好ましくはR<sub>1</sub>を表す。

以下本発明に用いられる一般式(1)で示される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【例示化合物】



## 特開2005-147521 (8)



上記化合物は単独で添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもある。

上記  $\text{SO}_3^{2-}$  を放出できる化合物を外部から供給する場合には、第1図に示す如く、亜硫酸タンク14から亜硫酸ポンプ15により供給するようにしてもよいし、ポンプ15を用いずにタンク14を亜硫酸槽3の上方に設けヘッパ状で供給するようにしてもよい。

上記  $\text{SO}_3^{2-}$  を放出できる化合物が液体である場

合には、例えば第1図に示すように添加できるが、固体である場合には、該固体を硫酸溶液又は亜硫酸液に溶解してもよいし、あるいは予めタンクに溶解して第1図に示すように添加してもよい。

上記  $\text{SO}_3^{2-}$  を放出できる化合物を2種以上用いる場合、第1図に示すようにタンクから外排する場合には、各添加化合物毎に複数のタンクを設けることが好ましいが、化合物の物性によっては、1つのタンクで共用できる場合もある。

本発明において部負を効果的に抑制するには、風呂槽3内でヒーター4から供給される熱量を測定することが好ましい。即ち、単位時間当りの加える熱量を多くすると、チオ硫酸塩が分解する前に結晶化され、外排に放出されず部負を抑制でき、反面加える熱量が少なくなると、分解が促進され、部負の原因となる物質の放出が促進化される。

以上、部負の抑制方法及びその装置の一例について説明したが、これに限定されず、本発明の範囲には、種々の変形を含む。以下にその主な変形

を挙げる。なお下記以外の変形については発明者(例えば特開2005-147521号、特開2005-147522号、特開2005-147523号、特開2005-147524号、特開2005-147525号)の明細書に参照できる。

(1) 本発明の等質処理装置はチオ硫酸イオン(例えばチオ硫酸アンモニウム)が含まれている時に特に本発明が有効に作用し、該チオ硫酸アンモニウムの含有濃度は5～500g/Lが好ましい。溶液の種類としては例えば無色硫酸塩と漂白剤溶液又は安定剤との混合液又は、あるいは漂白剤溶液や定着剤溶液の混合液等が挙げられる。また溶液には成イオンが含まれている時に特に本発明が有効に働き、その濃度は0.01～50g/Lの範囲にあることが好ましい。

また本発明においては、例えば無水硫酸ナトリウム等のような小容量の原料の処理に適用することが好ましい。ここに小容量とは、大容量な工場廃液等に対する概念として用いているもので、個別設備上限定される訳ではないが、例えば1L/0～1000L/0程度をいう。



## 特開昭63-147521 (10)

1-ヒドロキシエチルピリジン-1,1-

ジホスホン酸 (80%)

1.0g

炭化ナトリウム

1.2g

炭化カリウム

2.0g

ヒドロキシルアミン塩酸塩

2.5g

炭化ナトリウム

0.8g

(4-アミノ-2-メチル-5-エチル

-8-(8-ヒドロキシルエチル)

アニリン硫酸塩

0.8g

水酸化カリウム

1.2g

水を加えて1.5とし、水酸化カリウムまたは20%硫酸を用いてpH 10.0に調整する。

【褐色現像液】

炭酸カリウム

40g

炭酸水素ナトリウム

0g

重炭酸カリウム

7g

炭化ナトリウム

0.9g

1-ヒドロキシエチルピリジン-1,1-

ジホスホン酸 (80%)

1.2g

ヒドロキシルアミン硫酸塩

0.1g

炭化アンモニウム

170g

水溶液

210g

水を加えて1.5とし、アンモニア水または水溶液を用いてpH 5.5に調整する。

【定着液】

チオ硫酸アンモニウム

150g

無水亜硫酸ナトリウム

12g

メタ亜硫酸ナトリウム

2.8g

エチレンジアミンテトラ酢酸

0.5g

2ナトリウム

0.5g

炭酸ナトリウム

10g

水を加えて1.5とし、アンモニア水または水溶液を用いてpH 7.8に調整する。

【定着液】

チオ硫酸アンモニウム

300g

無水亜硫酸ナトリウム

15g

メタ亜硫酸ナトリウム

3g

エチレンジアミンテトラ酢酸

0.8g

2ナトリウム

0.8g

炭酸ナトリウム

14g

(4-アミノ-2-メチル-5-エチル

-8-(8-ヒドロキシルエチル)

アニリン硫酸塩

0.8g

水酸化カリウム

2g

水を加えて1.5とし、水酸化カリウムまたは20%硫酸を用いてpH 10.2に調整する。

【漂白液】

エチレンジアミンテトラ酢酸

アンモニウム

180g

エチレンジアミンテトラ酢酸

2ナトリウム

10g

炭化アンモニウム

180g

水溶液

100g

水を加えて1.5とし、アンモニア水または水溶液を用いてpH 5.5に調整する。

【漂白液】

エチレンジアミンテトラ酢酸

アンモニウム

170g

エチレンジアミンテトラ酢酸

2ナトリウム

12g

水を加えて1.5とし、アンモニア水または水溶液を用いてpH 7.5に調整する。

【第1安定液及び第1安定液】

5-クロロ-2-メチル-4-

イソチアゾリン-3-オン

0.02g

2-オクタール-4-イソチアゾラン

-3-オン

0.02g

エチレングリコール

1.0g

水で1.5とし、20%硫酸でpH 7.0に調整する。

【第2安定液及び第2安定液】

ホルマリン (37%水溶液)

20g

ロニダックス (小西六写真工業社製) 50g水を加えて1.5とする。

褐色現像液は、カラーネガフィルム100cm<sup>2</sup>当り 15.5gを褐色現像液に補充し、漂白液は、カラーネガフィルム100cm<sup>2</sup>当り 5.5gを漂白液に補充し、定着液は、カラーネガフィルム100cm<sup>2</sup>当り 80gを定着液に補充し、更に第1安定液は、カラーネガフィルム100cm<sup>2</sup>当り 80gを第1安定液に補充し、第2安定液には第2安定液

## 特開昭63-147521 (11)

高純度カラーネガフィルム100μm厚り150mmを流した。

## (ペーパー処理)

次いでサクラカラーS5ペーパー(小西六写真工業社製)に換装後、次の処理工程と処理液を使用して逐次処理を行った。

## 基準処理工程

(1) 脱色処理	50℃	3分30秒
(2) 漂白処理	50℃	1分30秒
(3) 安定化処理	55℃～58℃	3分
(4) 乾燥	75℃～100℃	約2分

## 処理液組成

## 【脱色脱色タンク液】

ベンジルアルコール	150g
エチレングリコール	150g
重碳酸カリウム	2.0g
臭化カリウム	1.0g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	14.0g
3-メチル-4-アミノ-2-エチル-5-	

## 3-メチル-4-アミノ-2-エチル-5-

## (3-メチル-4-アミノ-2-エチル-5-

アニリン硫酸塩	0.0g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノステルベンズ	
スルホン酸誘導体)(商品名ケイコールPX-	
コンタ(新日化学工業社製))	2.0g
1-ヒドロキシエチルデン-1,1-	
ニホスホン酸	0.5g
ヒドロキシエチルイミノジ酸	5.0g
塩化マグネシウム・6水塩	0.0g
1,2-ヒドロキシベンゼン-3,5-	
ジスルホン酸-ニナトリウム塩	0.3g
水を加えて1Lとし、水酸化カリウムでpH	

10.70とする。

## 【漂白定着タンク液】

## エチレングリコールと酢酸第2液

アンモニウム2水塩	80.0g
エチレングリコールと酢酸	3.0g
酢酸アンモニウム(70%溶液)	100.0g
重碳酸アンモニウム(40%溶液)	27.0g

## (3-メチル-4-アミノ-2-エチル-5-

アニリン硫酸塩	4.5g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノステルベンズ	
スルホン酸誘導体)(商品名ケイコールPX-	
コンタ(新日化学工業社製))	1.0g
ヒドロキシエチルデン-1,1-	0.0g
1-ヒドロキシエチルデン-1,1-	
ニホスホン酸	0.4g
ヒドロキシエチルイミノジ酸	0.0g
塩化マグネシウム・6水塩	0.7g
1,2-ヒドロキシベンゼン-3,5-	
ジスルホン酸-ニナトリウム塩	0.2g
水を加えて1Lとし、水酸化カリウムと硫酸で	
pH 10.70とする。	

## 【脱色脱色タンク液】

ベンジルアルコール	200g
エチレングリコール	200g
重碳酸カリウム	3.0g
炭酸カリウム	10.0g
ヒドロキシエチルデン-1,1-	4.0g

水を加えて全量を1Lとし、炭酸カリウムまたは水酸化ナトリウムでpH 7.1に調整する。

## 【漂白定着補充液A】

エチレングリコールと酢酸第2液	
アンモニウム2水塩	200.0g
炭酸カリウム	12.0g
水を加えて全量を1Lにする。	
この溶液のpHは8.7±0.1である。	
【漂白定着補充液B】	
酢酸アンモニウム(70%溶液)	500.0g
重碳酸アンモニウム(40%溶液)	250.0g
エチレングリコールと酢酸	17.0g
水酸化	65.0g

水を加えて全量を1Lとする。

この溶液のpHは8.7±0.1である。

## 【水酸化アンモニウムと酢酸第2液】

エチレングリコール	1.0g
1-ヒドロキシエチルデン-1,1-	
ニホスホン酸(60%水溶液)	1.0g
アンモニウム水(水酸化アンモニウム	

## 特開昭63-147521 (12)

## 15%水溶液)

2.0g

水で1Lとし、塩酸でpH 7.0とする。

自動現像機に上記の黄色現像タンク液、漂白定着タンク液及び安定タンク液を調し、黄化サタラカラー351ペーパー試料を通過しながら分画同時に上記した黄色現像補充液と漂白定着補充液A、Bと安定補充液と安定カップを通じて補充しながらランニングテストを行った。補充量はカラーペーパー10枚当りそれぞれ黄色現像タンクへの補充量として150mL、漂白定着タンクへの補充量として漂白定着補充液A、B各々 50mL、安定化液への補充量として水洗代替安定補充液を250mL補充した。なお、自動現像機の安定化液は試料の流れの方向に第1箱〜第3箱となる安定槽とし、最終槽から導管を行い、最終槽からのオーバーフロー直をその前段の槽へ流入させ、さらにこのオーバーフロー直をまたその前段の槽に流入させる多槽循環方式とした。

水洗代替安定液の補充量が安定タンク容量の3倍となるまで連続処理を行った。

上記処理によって生じるすべての写真処理副産物を混合し、次の処理を行った。

## 実験例1

5Lの写真処理副産物を第1図に示す装置に受け入れて、廃棄処理を行った。

装置としてP4保持を行い、放熱温度を表1のように変化させ、留液室中のガス中  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$  の濃度を測定した。その結果を表1に記した。

表 1

温度 (°C)	10	20	50	120	200	250	350	400	500
$\text{NH}_3$ (ppm)	500	1.0	0.5	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5
$\text{H}_2$ (ppm)	5	0	0	0	0	0	0.1	10	30

表1から明らかなように、アンモニア臭は20°C以上、50°C以上、120°C以上になるにつれ徐々に低減されることが利かった。一方50°Cは400°C以下、350°C以下、250°C以下となるにつれて低減されることが利かった。特に120°C〜250°Cの範囲で放熱させるとほとんど臭わないことが利かった。

## 実験例2

実験例1において、装置をP4保持、B4保持、1r保持、F4保持、Co保持、B1保持、B2保持、O4保持、Co保持、2a保持、B4保持に代えて同様の実験を行った所、P4保持、B4保持、1r保持の放熱については実験例1と同様の結果が得られたが、F4保持、Co保持、B1保持、B2保持、O4保持、Co保持、2a保持、B4保持については、ややアンモニア除去性能が劣った。

## 実験例3

実験例1で用いた装置を加熱開始前に表2に示すpHに調整した。pH調整例として  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と  $\text{NaOH}$  を用いた。

蒸気・液面を開始し、蒸気ガスを冷却した後、P4保持放熱を通過させた。放熱温度は 200°Cとした。

放熱通過後の  $\text{NH}_3$  濃度及び通過後の  $\text{NH}_3$  濃度並びにアミン臭を測定した。その測定結果を表2に記した。なおアミン臭について「セニター」10人による総数検査によった。表2中、「-」は臭い

を感じた者0、「+」は同1〜3人、「++」は同3〜5人、「+++」は同6人以上をそれぞれ示している。

表-2

蒸気 pH	2	3	4	5	7	8	10	12	14
通過後の $\text{NH}_3$ (ppm)	90	100	150	200	500	1000	2000	4000	8000
通過後の $\text{NH}_3$ (ppm)	10	20	25	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
アミン臭	-	-	-	-	-	-	-	-	+

表2から明らかなように、蒸気pHが2〜14においては  $\text{NH}_3$  及びアミンの臭いが低減され、pHが5〜12においてはより  $\text{NH}_3$  及びアミンの臭いが低減され、pHが5〜14においては  $\text{NH}_3$  及びアミンの臭いなくなってしまうという画期的なものであることが利かった。

## 実験例4

実験例3において装置をP4保持、B4保持、1r保持、F4保持、Co保持、B1保持、B2保持、O4保持、Co保持、2a保持、B4保持に代えて同様の実験を

Searching PAJ

2/2 ページ

[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office